

シロキサンゴム原料組成物の製造方法

特 願 昭 37-26938
 出 願 日 昭 37. 6. 30
 優先権主張 1961.10.16(アメリカ国)
 発 明 者 ドナルド、リチャード、ウェイエンバーク
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド、ノエスケ 3108
 出 願 人 ダウ、コーニング、コーポレーション
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
 代 表 者 シェイラー、エル、バス
 代 理 人 弁理士 浅村成久 外 3 名

発明の詳細な説明

本発明はチタン接触室温硬化性シロキサンゴムの1成分系原料組成物製造方法に関するものである。

ヒドロキシル末端封鎖ポリシロキサンはアルキルシリケートとまた、アルキルチタネートと混合すると、混合物は自発的に硬化してゴムになることは知られている。しかし、成分を混合すると硬化は自発的に起り、15分間乃至2日間で完了する。従つて、材料はチタネート、シリケートおよびシロキサンを混合した後直ぐに使用しなければならない。

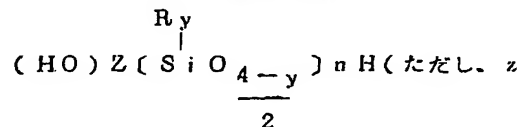
この型のシリコーンゴム原料は市販する場合に2つの包装、すなわち1つは触媒を含み、他はシリケートとシロキサンとの混合物を含むものとして消費者に供給しなければならないので2成分系として知られている。従つて、使用者は生成物を使用することを望む時にこれらの2成分を混合しなければならないであろう。このような2成分系はシロキサン業界に知られている多くのものの1つである。一般に、これらは重合体、交叉結合剤および触媒からなり、3成分は使用直前に混合し材料の使用はゲル化前に完了しなければならない一度ゲル化が起ると、使用可能な物品に加工し、

あるいは多孔材料を含浸するのにこのゴム原料を用いることが最早不可能である。

2成分系は多くの場合工業的に実行可能であるが、大きな制限のあることは明らかである。これらの1つは材料を混合後短時間で使用しなければならないことである。第2は、なんらかの理由で混合後材料を短時間で使用できない場合には全バツチが損失となることである。従つて、使用前に使用者が混合する必要がなく、また成分全部を混合した後無限に使用可能な形に保持できる系が得られるならば大変便利であろう。

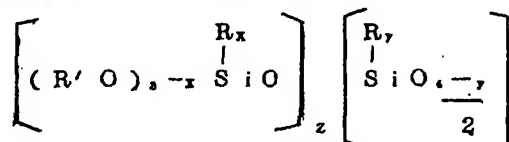
本発明の目的は長期間貯蔵することができ、しかも大気中の湿気にされた時に自発的に硬化する1成分室温硬化性シロキサンエラストマー系を提供することにある。他の目的は封塞剤、電気絶縁材料および被覆組成物として使用できる材料を提供することにある。他の目的および利点は次の記述から明らかになるであろう。

本発明方法は湿気のない所で(1)25度Cにおいて少なくとも25c sの粘度を有し、平均式



は1乃至1.01の平均値であり、yは1.99乃至2の平均値であり、z+yの和は3であり、各Rは炭化水素基、ハロ炭化水素基およびシアノアルキル基からなる群から選ばれた1乃至18炭素原子の1価の基である)を持つシロキサン、(2)式 $\text{R}_x \text{Si (OR')}_{4-x}$ (ただし、Rは前記の通りであり、R'は酸素に対してアルファーにハロゲンを持たないハロゲン化脂肪族炭化水素基および脂肪族炭化水素基から選ばれた炭素原子が5個より少い1価の基であり、xは0または1である)のシラン(シラン(2)は(1)中のケ素結合ヒドロキシル1モル当りシラン少くとも0.5モルであるような量で存在する)および(3)(1)の重量をもととして少くとも0.1パーセントの有機チタン化合物(有機基はTiOC結合を経てチタンに結合し、チタンの残りの原子価はOH基およびTiOTi結合として存在する酸素によつて飽和されている)

前記の 3 成分を水のないところで混合すると、室温またはそれ以上の温度で反応が起り、水分のないところで安定であり、長期間貯蔵することのできる物質を生ずることが見出された。しかしなが



水分にさらされた時に合理的な長さの硬化が得られるためには、(1)の重量をもととして少くとも0.1重量パーセントのチタン化合物が存在すべきである。チタン化合物の量の上限に特に制限は

$$\begin{array}{c} R_x \\ | \\ S_i(O R')_{i-x} \end{array}$$

本発明の目的にはシロキサンのケイ素は1価の炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、ヘキシルまたはオクタデシルのようなアルキル基、ビニル、アリル、ヘキセニルおよびメタリルのようなアルケニル基、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびメチルシクロヘキシルのような脂環式炭化水素基、ベンジル、 β -フェニルエチルおよび β -フェニルプロピルのようなアラルキル炭化水素基、フェニル、キセニル、トリル、キシリル

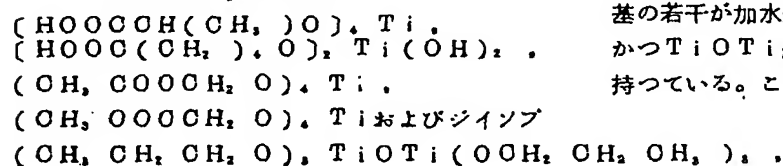
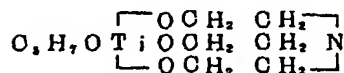
またはナフチルのようなアリール炭化水素基で置換することができる。Rはクロルメチル、β-クロルプロピル、3・3・3-トリフルオルプロピル、α・α・α-トリフルオルトリル、クロルフエニル、ブロムキセニル、トリフルオルビニル、またはクロルシクロヘキシルのようなハロゲン化1価炭化水素基でもよい。Rはまたβ-シアノエチル、β-シアノプロピル、ガンマーシアノプロピルまたはオメガシアノオクタデシルのようなシアノアルキル基でもよい。

本発明の目的にはヒドロキシル化シロキサンはホモ重合体でも共重合体でもよく、いずれか1つのケイ素原子に附着した各種のR基は同一でも、異つていてもよい。式から明らかなように、シロキサンはyの値により構造上線状であつても、分枝していてもよい。

ここに用いたシランにおいてR'はメチル、エチル、プロピル、またはブチルのような5個より少ない炭素原子を持つ脂肪族炭化水素基またはβ-クロルエチル、デルタークロルブチル、 $-OCH_2C_2F_5$ 、β-ブロムプロピル、3-ヨードブチルおよび2・2・2-トリフルオルエチルのような5個より少ない炭素原子を持つ脂肪族ハロ炭化水素基でよい。従つて使用し得るシランの例にはテトラエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3・3・3-トリフルオルプロピルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリメトキシシラン、テトライソプロボキシシラン、テトラブトキシシラン、フエ

$$\begin{aligned} &[(HOOC, H)_2 N(OH_2)_2 O]_2 Ti[OCH(CH_3)_2]_2, \\ &[(CH_3, OH)_2 N(OH_2)_2 O]_2 Ti, \\ &[(O, H)_2 N(CH_3)_2 O]_2 Ti[OOH_2 CH(OH)_2]_2, \\ &[(O, H, NH(CH_2)_2 O)_2 Ti, (HOCH_2 CH_2 NHCH_2 O)_2 Ti, \end{aligned}$$

テトラキス-トリエタノールアミンチタネート
 -N-ステアレート、エチレングリコールチタネート、オクチレングリコールチタネート、テトラ(メチルセロソルブ)チタネート、ビス(アセチルアセトニル)-ジイソプロピルチタネード、



ニルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、テトラ(β-クロルエトキシ)シラン、テトラ(2・2・2-トリフルオルエトキシ)シランおよびプロピルトリス(デルタークロルブトキシ)シランがある。

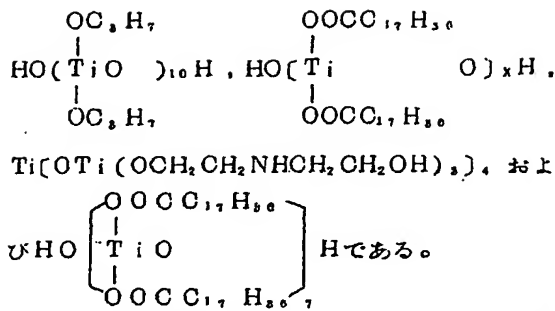
有機基がTiOC結合を経てチタン原子に結合している有機チタン化合物は本発明方法に用いることができる。チタン化合物は有機シロキサンと相容性であるのがよいが、相容性は相互溶媒を用いることにより増すことができる。前に定義した群に入るチタン化合物の2つの主な型は有機基がアルコールから誘導されたエステルおよび有機基がカルボン酸から誘導されたアシレートである。チタン化合物はTiOC結合を経て結合したこれら両方の型の基の混合物を持つことができる。使用し得るチタン化合物には構造Ti(OZ)、の単量体のみならず、TiOTi結合を含み、チタン1原子当たり平均4個より少ない有機基を持つこのような材料の部分縮合物がある。これらの部分的縮合物は商品となつており、チタン化合物単量体を部分的に加水分解することにより作ることができる。

使用し得るチタン化合物の例にはテトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラn-ブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラフエニルチタネート、テトラオクタデシルチタネート、テトラ-12-オクタデセニルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、

ロビルジアセトキシチタネートがある。

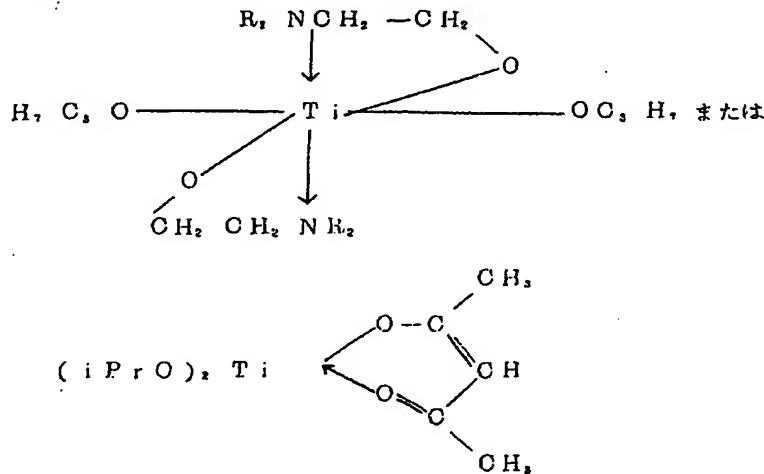
かくして明らかなように、有機基の大きさまたは配置は特に制限がなく、構造上線状でも、分枝状でも、環状でもよく、炭素原子の数は1乃至30またはそれ以上でよい。

前記のチタネートの溶媒可溶性部分縮合物も使用することができる。これらの部分縮合物はOZ基の若干が加水分解または縮合により除去され、かつTiOTi結合により置換されている特徴を持つている。このような部分縮合物の例は



従つて、ここに用いられるチタン化合物は単量体でも重合体でもよいことは明らかであろう。これらはまた、酸素あるいは窒素原子がチタン原子とキレートを作っているキレート物質でもよい。これらの構造はエタノールアミンチタネート、アルキレングリコールチタネートおよびヒドロキシル酸チタネートのようなチタネートでは特にしばしば見られる。

簡単に言えば、ここに使用し得るチタン化合物



である。

所望の場合には本発明方法は他の成分と前述の必須成分とを混合することを包含する。これらの添加成分には、得られたゴムに所望の応力ひずみ性を附与する充テン剤が含まれる。シロキサンゴムに普通に用いられるいかなる充テン剤も本発明方法によつて得られる組成物に用いることができる。これらには有機充テン剤、例えばフタロシアニンまたは銅フタロシアニンおよび無機充テン剤例えばアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシアおよび酸化亜鉛のような金属酸化物、ケイ酸アルミニウム、雲母およびガラスのようなケイ素質材料、ケイソウ土、フューム (fume) シリカ

は $\text{Ti}(\text{OZ})_4$, $(\text{OZ})_x\text{TiO}_{\frac{4-x}{2}}$ (ここに x は 1

乃至 3 である), $-\text{TiOZOTi}-$ および $\text{HO}\left[\begin{array}{c} \text{Z} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{TiO} \end{array}\right]_x\text{H}$ なる構造を持つている。これらの例において、 z は 1 価または 2 価の炭化水素基または 2 価あるいは 1 価のカルボキシアル基である。 z はまた置換炭化水素基でもよく、ここに置換基はハロゲン例えば Cl , Br または F , アミン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボキシエステル基またはエーテル基、すなわち $-\text{O}-\text{O}-$ である。

かくして、 TiOZOTi 結合で飽和されていない Ti の原子価は TiOZOTi および TiOH 結合で飽和されている。キレート化合物の場合には Ti は 4 ではなく 6 の原子価を持ち、餘剰の原子価はキレート原子 (通常 N または O) で飽和されている。このようなキレートの例は

砂、粉碎石英、シリカセロゲル、および沈降シリカのようなシリカカーボンブラックまたはグラファイトのような炭素がある。所望の場合には、ここに用いられる充テン剤はその表面に結合した有機シリル基を含むことができる。これらの充テン剤はよく知られた商品である。

さらにまた、本発明方法によつて得られる組成物は硬化ゴムのジユロメーターカタサを低下させるための可塑剤を含むことができる。適当な可塑剤にはトリメチルシロキサン末端封鎖ジメチルポリシロキサン液体がある。さらにまた、本発明方法によつて得られる組成物はゴムの特別な性質を改

良するための他の成分、例えば圧縮ヒズミ添加剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を含むことができる。

前記の添加成分はいかなる時にも組成物に加えることができるが、添加成分とともにかなりの量の水分を導入しないように注意を払うべきである。本発明方法によつて得られる組成物は添加成分を加えても加えなくても水分にさらされると自発的に硬化してゴム状生成物を与える。しかしながらこれらは水分のないところで長期間貯えることができ、従つて填隙用、被覆用、および電気器具の絶縁用として極めて有用である。

次に実施例をあげて本発明方法を説明する。

実施例 1

ヒドロキシル末端封鎖ジメチルポリシロキサン液体 (4.000 c s) 100 g を水分のないところでメチルセロソルボキシチタネート $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_4$ 0.5 cc と容器中で混合する。得られた混合物は糊状物になるがかきまぜると粘り強い液体になる。本物質の試料を取り出し、空気にさらしても硬化しないことが観察された。

残余の物質をメチルトリメトキシシラン 1.25 cc と混合する。本化合物を水分のないところで貯蔵すると安定であるが 15 分間大気にさらすと硬化してねばり気のない表面になる。

実施例 2

ヒドロキシル末端封鎖ジメチルポリシロキサン液体 (2000 c s) 100 g をメチルトリメトキシシラン 5 g およびテトラプロピルチタネート 0.5 cc と水分のないところで混合する。混合物はゲル状になるが、4 あるいは 5 分間かきまぜると液体にもどる。この液体は水分のないところで貯蔵すると安定であるが、4 あるいは 5 時間空気にさらすとゴム状物質にゲル化する。

実施例 3

ヒドロキシル末端封鎖ジメチルポリシロキサンゴム状物 200 g をキシレンに溶解し、33 重量パーセント溶液を作る。本溶液 80 g をメチルトリメトキシシラン 5 g およびテトラプロピルチタネート 0.5 cc と混合する。得られた溶液をかきまぜ水分のないところで貯蔵しても粘度は変わらない。しかしながら得られた溶液を表面に塗つて水分にさらすと、硬化してゴム状の被覆を生ずる。

実施例 4

ヒドロキシル末端封鎖ジメチルポリシロキサン液体 (49 c s) 250 g を水分のないところでテトラプロピルチタネート 1 g およびメチルトリメトキシシラン 112 g と混合する。混合物を大気圧下で 110 度 C に熱し、次に 1 mm で 110 度 C に熱してメタノールおよび過剰のメチルトリメトキシシランを除去する。得られた生成物はメトキシル基を含み、これ以上に触媒を添加しなくても、大気にさらすと 15 分間で硬化して粘着性のない表面になる。

実施例 5

ヒドロキシル末端封鎖ジメチルポリシロキサン液体 (12000 c s) 100 部を可塑剤としてトリメチルシロキサン末端封鎖ジメチルポリシロキサン液体 40 部およびグラム当たり約 350 平方メートルの表面積を有するトリメチルシロキサン被覆シリカ微粉末 28 部と混合する。

本基剤の試料を次のチタン化合物および各々の場合においてヒドロキシル末端封鎖液体 100 部当たりメチルトリメトキシシラン 5 重量部と水分のないところで混合する。各々の場合に得られる混合物は貯蔵に安定であるが、水分にさらすと硬化し、以下の表に示す特性を有するゴム状物になる。

表 I

チタン化合物	ビドロキシル化ジロキサソ 100部当りの量	ジユロメーター	硬化エムの物理的性質※	
			引張強さ ポンド/平方インチ	破壊時における 伸びパーセント
(CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O), Ti	1 部	25	200	340
(C ₂ H ₅ O), Ti	1 部	28	210	360
ビス(アセチルアセトニル) ージイソプロピルチタネート	1 部	26	270	440

※ 各々の場合における特性は7日、室温で硬化してから測定したものである。

(6)

実施例 6

ヒドロキシル末端封鎖 8・8・8-トリフルオルプロピルメチルポリシロキサン (800cs) 15g をメチルトリメトキシシラン 1cc と混合する。テトラプロピルチタネート 0.25cc を加えるとゲルを生ずるが、密閉した容器中に 2 時間置くと液体にもどる。この液体は密閉した容器に放置しても粘度に変化はないが、大気にさらすとゴム状物質に硬化する。

実施例 7

次のシロキサン類、シラン類およびチタン化合物を次のような量で水分のないところで混合するすなわちシロキサン中の SiOH 1 モル当り少なくともシラン 5 モルおよびシロキサンの重量を基としてチタン化合物少なくとも 1 重量パーセントとする。得られた生成物は水分のないところで安定であるが、水分にさらすと硬化し、ゴムになる

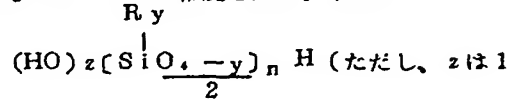
表 II

シロキサン	シリコン	チタン化合物
$\begin{array}{l} \text{Me} \left[\left(\text{OSi} \right)_{20} \text{OH} \right]_2 \\ \text{Si} \left[\text{O} \left(\text{SiO} \right)_{20} \text{H} \right]_4 \\ \text{Si} \left[\text{O} \left(\text{SiO} \right)_{20} \text{H} \right]_4 \\ \text{HO} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{Si} \left(\text{SiO} \right)_6 \right]_{100} \text{H} \\ \text{HO} \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ON} \right]_{20} \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Si} \left(\text{OC}_2\text{H}_5 \right)_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{Si} \left(\text{OMe} \right)_3 \\ \text{Si} \left(\text{OC}_2\text{H}_5 \right)_4 \\ \left(\text{MeO} \right)_2\text{Si} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{ビス-トリエタノールアミン-ジイソプロピルチタネート} \\ \text{テトラオクチレングリコールチタネート} \\ \left(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \right)_2\text{Ti} \left(\text{OOCMe} \right)_2 \\ \left(\text{HO} \right)_2\text{Ti} \left[\text{OCH} \left(\text{CH}_2 \right) \text{COOH} \right]_2 \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{HO} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{Si} \left(\text{O} \right)_{100} \text{H} \right]_{100} \text{H} \\ \text{HO} \left[\text{SiO} \left(\text{Me} \right)_{2.5} \text{H} \right]_{2.5} \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{Si} \left(\text{OMe} \right)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{Si} \left(\text{OMe} \right)_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{テトラ} \left(\text{ジエチレングリコール} \right) \text{チタネート} \\ \text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{OOCOC}_2\text{H}_5 \\ \text{Ti} \\ \text{OH} \end{array} \right]_{2.0} \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{HO} \left[\text{CH} \left(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \right) \text{CH}_2 \left(\text{SiO} \right)_5 \text{Me} \right]_{100} \text{H} \\ \text{HO} \left[\text{SiO} \left(\text{Me} \right)_{5000} \text{H} \right]_{100} \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{Si} \left(\text{OC}_2\text{H}_5 \right)_3 \\ \text{MeSi} \left(\text{OMe} \right)_3 \\ \text{MeSi} \left(\text{OMe} \right)_3 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{ジイソプロポキシチタンジオレエート} \\ \left(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right)_2\text{TiO} \left(\text{OC}_2\text{H}_5 \right)_2 \\ \text{オクタデシルチタネート} \end{array}$

シロキサン	シラソ	チタソ化合物
$\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{SiO} \\ \text{Me} \end{array} \right]_{100} \text{H}$	MeSi(OMe)_3	$\left(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \right)_3\text{TiOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \cdot \text{HOOCCH}_2\text{H}_3$
$\text{HO} \left[\text{SiO} \left(\text{Me}_2 \right) \right]_{1000} \text{H}$	MeSi(OMe)_3	$\left(\text{CH}_2 \right)_2 \left[\left(\text{OC}_2\text{H}_5 \right)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{H}$
$\text{HO} \left[\text{SiO} \left(\text{Me}_2 \right) \right]_{1000} \text{H}$	$\left(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O} \right)_4\text{Si}$	$\text{Ti} \left(\text{OC}_2\text{H}_5 \right)_3$
$\text{HO} \left[\text{SiO} \left(\text{Me}_2 \right) \right]_{100} \text{H}$	$\text{MeSi} \left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \right)_3$	$\text{テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート}$
$\text{HO} \left[\text{SiO} \left(\text{Me}_2 \right) \right]_{100} \text{H}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Si} \left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \right)_3$	テトラ(ソプロピル)チタネート
$\text{HO} \left[\text{SiO} \left(\text{Me}_2 \right) \right]_{100} \text{H}$	$\text{Si} \left(\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_4\text{Br} \right)_4$	テトラ(ソプロピル)チタネート
$\text{HO} \left[\text{SiO} \left(\text{Me}_2 \right) \right]_{100} \text{H}$	$\text{Si} \left(\text{OOCH}_2\text{CF}_3 \right)_4$	テトラ(ソプロピル)チタネート

特許請求の範囲

1 水分のないところで(1)25度Cにおいて少くとも25c s .の粘度を持ち、平均式



乃至1.01の平均値を有し、yは1.99乃至2の平均値を持ち、y+zは3であり、Rは炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基およびシアノアルキル基から選ばれた1乃至18炭素原子の1価の基であり、nは整数である)を有するヒドロキシ化シロキサンと(2)式 $\text{R}_x \text{Si}(\text{OR}')_{4-x}$ (ただし、Rは前記の通りであり、R'は酸素に対しアルファーにハロゲンを持たない1価のハロ

脂肪族炭化水素基および1価の脂肪族炭化水素基で5より少ない炭素原子を持つものから選ばれ、xは0または1である)のシラン(シラン(2)は(1)中のケイ素に結合したヒドロキシル1モル当りシラン少くとも.5モルの量で存在する)と(3)有機基がTiOC結合を経てチタンに結合しており、

Tiの残余の原子価がOHおよびTiOTi結合の0からなる群の置換基により飽和されている有機チタン化合物少くとも0.1重量パーセント

((1)の重量をもととして)と所望の場合には(4)充テン剤とを混合することを特徴とする水分のないところで安定であり、水分にさらされると硬化して、シロキサンゴムを形成する原料組成物の製造方法。